PAT-NO: JP401081167A DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01081167 A

TITLE: MANUFACTURE OF ELECTRODE FOR BATTERY

**PUBN-DATE:** March 27, 1989

### INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY

TAJIMA, YOSHIMITSU MORI, MOTOO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

SHARP CORP N/A

**APPL-NO:** JP62235704

APPL-DATE: September 19, 1987

**INT-CL (IPC):** H01M004/04

### ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a battery having high energy density and long cycle life by directly depositing a carbon material which is electrode active material on a conductive substrate which is charge collector to electrically, mechanically bond them.

CONSTITUTION: A <u>carbon material</u> is directly <u>deposited</u> on a conductive <u>substrate</u> having three-dimensional structure by the vapor phase low temperature thermal decomposition of hydrocarbon. A charge carrier capable of reversible intercalation and deintercalation with the <u>carbon material deposited</u> is supported on the three-dimensional conductive <u>substrate</u>, then the <u>substrate</u> is compressed to form an electrode. This manufacturing method requires no binder and no conductive material and provides high capacity. Since the electrode obtained is not deteriorated even if charge-discharge is repeated, a <u>battery</u> having high energy density and excellent cycle life is obtained.

COPYRIGHT: (C) 1989, JPO&Japio

8/18/2009, EAST Version: 2.4.1.1	

# ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭64-81167

(5) Int Cl.4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和64年(1989)3月27日

H 01 M 4/04

Z - 8424 - 5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

③発明の名称 電池用電極の製造方法

> 20特 願 昭62-235704

②出 願 昭62(1987)9月19日

田島 79発 明 者

善 光 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社

母発 明 者 毛利

男 元

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社

内

シャープ株式会社 勿出 願 人

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

弁理士 青山 葆 外2名 ⑪代 理 人

睸

1. 発明の名称

電池用電極の製造方法

- 2. 特許請求の範囲
- (1) 炭化水素類の気相よりの低温熱分解により 三次元構造を有する導電性基体に炭素質材料を直 接堆積し、

次に、導電性基体に直接堆積される炭素質材料 と可逆的にインターカレートとデインターカレー トが可能な電荷担体物質を該三次元構造体へ担持

次に該物質を担持した該三次元構造体を圧縮し て電極体を成形することを特徴とする電池用電極 の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、小型化、薄型化指向の各種電子機器 の電源に適した電池用電極の製造方法に関する。

<従来の技術とその問題点>

従来の電子機器用の電池の電極は、電極活物質

に導電材及び結着剤を加え、よく混練し、この混 練物を金属ネットなどの集電体に塗着・成型等す ることにより得られる。この電傷を相手極に対し セパレータを介して載置して電池構造とすること が広く用いられている。

しかし、この様な方法で作製される電極は、電 極活物質と導電材、集電材との電気的接触が悪く、 大きな抵抗成分を有する欠点があった。また、電 極活物質の他に導電材、結着剤を加える必要があっ たため電極活物質の量が制限され、エネルギー密 度を減少させる原因となっていた。また得られた 電極の活物質を電池構成前に予め電解液中で電気 化学的操作により導入する充電操作を行う必要が あり、製造工程の複雑化の一原因となっていた。

本発明は、かかる状況に鑑みてなされたもので あり、本発明の目的は、特に電極活物質と導電剤, 集電体との電気的接触不良に基づく電池容量低下 を招くことなく、かつ、結着剤等を用いることな く高エネルギー密度化が可能となり、しかも電池 構成前に充電操作を特に行なうことなく電池用電

極として適用でき、製造工程を簡便化でき安価に 製造できる電池用電極の製造方法を提供すること である。

<問題点を解決するための手段>

本発明に係る電池用電極製造方法は、炭化水素 類の気相よりの低温熱分解により三次元構造を有 する導電性基体に炭素質材料を直接堆積し、

次に、導電性基体に直接堆積される炭素質材料 と可逆的にインターカレートとデインターカレー トが可能な電荷担体物質を該三次元構造体へ担持 し、

次に該物質を担持した該三次元構造体を圧縮し て電極体を成形することを特徴とする。

本発明に係る電池用電極製造方法において、三次元構造体を有する導電性基体としては、発泡体状(スポンジ状)、ウール状、織物状、不織布状、ネット状等のいずれの形態であっても良く、少なくとも外部より加えられる圧力により圧縮されて形状を変えることができる可塑性を有し、かつ、導電性を有するもの、または導電性を有する材料

三次元構造体を有する導電性基体上に炭素質材 料を堆積して得られる電極は、該炭素質材料と可 逆的にインターカレートとデインターカレートが 可能な電荷担体物質が担持され、外部より加えら れる圧力により圧縮され、成形される。ここで、 該電荷担体物質としては、アルカリ金属、アルカ リ土類金属、希土類金属等のドナー型の物質、及 びハロゲン、ハロゲン化合物、金属酸化物、酸素 酸、水素化物等のアクセプター型の物質の粉末状、 フレーク状、液体状、ゾル状、ゲル状等のものを 用いることができる。また、圧縮は通常ローラー 圧延により行なうことが実用上好ましいが、プレ ス成形機、その他の押圧手段により行なってもよ い。電極は圧縮により、三次元構造体の圧縮限界 まで任意に制御でき、この範囲内で意図する厚み の成形体を適宜得ることができる。

この様にして本発明の製造方法で得ることのできる電極は、非水電解質溶液を電解液とする非水 電解液電池、非水固体電解質を用いる非水固体電 解質電池、水溶液を電解液とするアルカリ電池、 で表面を被覆しているものであればよい。

本発明に用いる炭素質材料は、炭化水素類の低 温熱分解による気相堆積法により適当な基体上に 堆積させることができる。このとき、出発原料で ある炭化水素類としては、脂肪族炭化水素、芳香 族炭化水素、脂環族炭化水素等のいずれであって もよい。また、これらは、窒素原子、酸素原子等 の各種複素原子を含んでいてもよく、ハロゲン原 子、水酸基、スルホン酸基、ニトロ基、ニトロソ 基、アミノ基、アゾ基、カルボキシル基等の特性 基が付加または置換されていてもよい。低温熱分 解される炭化水素類は気化され、反応系へ給送さ れ、反応系内で熱分解される。熱分解される炭化 水素類の濃度、及び熱分解する温度は、出発原料 とする炭化水素類により異なるが、通常、数ミリ モルパーセントの濃度及び1000℃程度以下の 温度が適当である。出発原料である炭化水素類を 気化する方法には、アルゴンガスをキャリアガス とするバブラ法、他に、種々のキャリアガスによ るパブラ法、蒸発法、昇華法等の方法がある。

酸電池、燃料電池、及び固体電解質電池等の各種 電池の電極として用いることができる。

<作 用>

本発明によれば、炭化水素類の低温熱分解で三次元構造を有する導電性基体材料上に炭素質材料を気相より直接堆積して得られる電極に、該炭素質材料と可逆的にインターカレート、デインターカレート可能な電荷担体物質を担持し、かつこれらの該三次元構造体の圧縮により形成されて電池用電極を得ることができる。

電極活物質である炭素質材料を電荷集電体である導電性基体に直接堆積し、電気的、機械的に連結されるので、結着剤や導電剤が不要であり、高容量化が可能になる。さらに、電荷担体物質が炭素質材料に担持されるので、電池構成前に電極化成処理を施す必要がない。

<発明の効果>

本発明の製造方法で得られる電極は、高い容量 密度を有し、また長期間にわたる充電・放電の繰 り返しによって劣化しないため、該電極を用いて 電池を構成することによりエネルギー密度の高い、サイクル寿命の優れた電池を得ることができる。
さらに電極製造の工程において、活物質等の混練、
塗布、乾燥、充電などの繁雑な工程を省略できる
ための工程が簡略化でき容易となる。すなわち、
本発明の製造方法により、高い容量密度を有し、
さらにサイクル寿命の優れた電極が提供でき、かつ製造工程の簡略化,短縮化が可能となるため、
本発明製造方法により特性の優れた、しかも安価な電極を得ることができ、その工業的価値は極めて大きい。

#### <実施例>

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。尚、本発明は以下の実施例で制限されるものではない。

三次元構造を有する導電性基体上に堆積される 炭素質材料は、第1図の反応装置を用い形成した。 すなわち、一旦、脱水処理を施し、さらに真空移 送による蒸留精製操作を行なったベンゼンを収納 したパブル容器 1 内にアルゴンガス供給器 2 より

2 mmに成形された電極を得た。第2図は電極11 をローラー12.12で圧延している斜視図である。充填されたリチウム粉末の量は、該炭素質材料が、吸収可能な量に制限されており、後で説明する電極の化成の後にリチウム金属粉末が未反応物として残存することはなかった。

以上の様にしてリチウム金属粉末と共にローラー圧延により圧縮成型して得られた薄板状電極体を1Mの過塩素酸リチウムを溶質として含むプロピレンボネート溶液の入った電解槽に浸漬し、粉末状の金属リチウムを該炭素質材料中に吸収させ電極の化成を行なった。化成済の電極を電解槽より取り出し、電解質溶液を充分に取り除いた後に、所定の形状に切断して本発明の電極を得た。

上記の方法で作製した電極について、1 M過塩素酸リチウムを溶質として含むプロピレンカーボネート溶液中に浸し、一夜放躍したところ、リチウム電極に対し30mV の電位を示した。またリチウム電極に対し2.5 V まで放電したところ、該炭素質材料19に対し320mAhの放電容量を

アルゴンガスを供給し、ベンゼンのパブルを行な う。そして、パイレックス製ガラス管3を介し、 石英製反応管4へベンゼンを給送した。このとき、 容器1をベンゼンの蒸発による吸熱分だけ加熱す ることにより温度を一定に保ち、また、ニードル 弁5,6によりベンゼン量を最適化した。反応管 4には厚さ約1.5mm の発泡状ニッケル板よりな る三次元構造を有する導電性基体の載置されたホ ルダー7が設置され反応管4の外周囲には加熱炉 8が周設されている。この加熱炉8によりホルダ - 7 及び、発泡性ニッケル板を約1000℃に維 持し、パイレックス製ガラス管3より供給される ベンゼンを熱分解し、約60分間炭素質材料を発 泡性ニッケル板7上に堆積させた。熱分解後に、 反応管4内に残留するガスは、排気設備9.10 を介して除去した。

この方法により該炭素質材料を、堆積させた三次元構造を有する導電性基体に140メッシュパスのリチウム金属粉末を所定量充填し、次にローラー圧延機によりローラー圧延を行ない、厚さ0.

得た。すなわち、本発明の電極が、リチウム金属 粉末を効率良く吸収していたことがわかった。さらに、サイクル寿命を調べる目的でリチウム電極 に対し、0Vまで充電し、2.5Vまで放電する 充放電サイクルを繰り返したところ、200回以 上を繰り返しても放電電気量の低下はほとんどみ られなかった。

### 4. 図面の簡単な説明

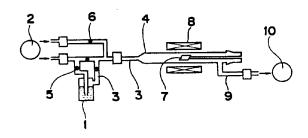
第1図は、本発明における一工程に用いる炭素 質材料堆積装置の構成説明図である。

第2図は、本発明におけるローラー圧延する工程を示す斜視図である。

 特 許 出 願 人
 シャープ株式会社

 代理人 弁理士
 青山 葆 外2名

第 1 図



第2図

